

L1 ANSWER 1 OF 2 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN

AN 1984-021497 [04] WPINDEX

DNC C1984-009187

TI Powdery fireproof compsn. for firebrick mfr. - contains inorganic aggregate, e.g. alumina, and synthetic alkyl resorcinol.

DC A21 A81 L02

PA (NAGM) NAGOYA YUKAGAKU KOGYO KK

CYC 1

PI JP 58213673 A 19831212 (198404)* 4 <--

JP 02016267 B 19900416 (199019)

ADT JP 58213673 A JP 1982-96395 19820604; JP 02016267 B JP 1982-96395 19820604

PRAI JP 1982-96395 19820604

IC C04B035-00

AB JP 58213673 A UPAB: 19930925

The compsn. contains fireproof powdery aggregate and synthetic alkyl resorcinol resin as main constituents. mixed in weight ratio 98:2-70:30. It is useful for the raw material of firebrick, fireproof mat, etc. and it has good strength and corrosion-resistance before and after burning.

Fireproof aggregate comprises silica stone, chamotte, alumina, chromite, dolomite, magnesia, forsterite, spinel, chrome-magnesite, magnesia-chromite, carborundum, zircon, zirconia, titanite, alumina, silicon carbide, etc. They are usually pulverised to 3-100 mesh particle size.

Alkylresorcinol resin is prepared by condensation of alkyl-resorcinol (i.e. resorcinol substd. with one or more 1-4C alkyl) in amount 1 mol. with aldehyde (e.g., formaldehyde, butylaldehyde, acrolein, furan, acetaldehyde, paraformaldehyde, alpha-polyoxymethylene, hexamethylenetetramine) in amount 0.2-0.7 (pref. 0.3-0.5) mols.

Alkylresorcinol is available as the by-prod. of dry distillation of oil shale.

It is employed in the form of organic solvent solution or aqueous suspension of

concentration 30-80 wt%.

0/0

FS CPI

FA AB

MC CPI: A05-C02; A12-W12; L02-D15

(5)

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—213673

⑮ Int. Cl.³
C 04 B 35/00

識別記号
1 0 8

庁内整理番号
6375—4G

⑬ 公開 昭和58年(1983)12月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 耐火性粉末配合物

⑯ 特 願 昭57—96395
⑰ 出 願 昭57(1982)6月4日
⑱ 発 明 者 堀木清之助

名古屋市緑区ほら貝1—325
⑲ 出 願 人 名古屋油化学工業株式会社
東海市南柴田町の割213番地
の5
⑳ 代 理 人 弁理士 宇佐見忠男

明 細 書

1. 発明の名称

耐火性粉末配合物

2. 特許請求の範囲

耐火性骨材粉末と、アルキルレゾルシノール系合成樹脂との混合物を主体とする耐火性粉末配合物

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐火レンガ原料、耐火マット材等として用いられる耐火性粉末配合物に関するものである。

この種の耐火性粉末配合物は耐火性骨材粉末とバインダーとの混合物を主体とするもので、該耐火性粉末配合物は成形もしくは所定の個所に塗布された後焼成されて耐火物を形成する。上記バインダーとしては従来、タールビッチ類が広く使用されていたが、タールビッチ類は発ガン性物質を含有していること、強度発現時間が不安定であること、温度によって粘度が大き

く変化すること等の欠点を有する。そこで最近ではフェノール樹脂がバインダーとして賞用されるようになって来ている。フェノール樹脂は勿論発ガン性物質を含まず、配合物の粘度は温度に大きく影響されず、更に成形もしくは塗布後にすみやかに熱硬化して比較的良好な強度（一次強度と言う）を発現し、したがってタールビッチ類よりも優れたものであるが、焼成後の結果物において高温耐蝕性に問題があり、溶湯や高温のスラグに対する摩耗抵抗性はタールビッチ類よりも劣っていると言う欠点があった。

本発明は上記従来の欠点を改良して焼成前後において望ましい強度と耐蝕性を発現するようなバインダーを提供することを目的とし、該バインダーとしてアルキルレゾルシノール系合成樹脂を選択することを骨子とする。

本発明を以下に詳細に説明する。

本発明に用いられる耐火物粉末とはケイ石質、半ケイ石質、ロウ石質、シャモット、アルミナ質、クロム質、ドロマイト質、マグネシア質、

ホルステライト質、スピネル質、クロム・マグネシア質、マグネシア・クロム質、カーボランダム質、ジルコン質、ジルコニア質、チタンアルミナ質等の一般的な酸性、中性、塩基性の耐火性骨材の粉末であり、該粉末は通常3～100メッシュ程度の大きさにされる。また該粉末は上記耐火物の一種もしくは二種以上の混合物であってもよい。

本発明に用いられるアルキルレゾルシノール系合成樹脂とはアルキルレゾルシノールを主体とする単量体をアルデヒドと縮合せしめた合成樹脂である。上記アルキルレゾルシノールとは、レゾルシノールの一価または二価以上のアルキル基置換体をいう。アルキル基は、望ましくは炭素数が1ないし4個であり、かかるアルキル基としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*tert*-ブチル基等がある。これらC数が4以下のアルキル基を置換基として有するレゾルシノールは、オイルシェールの乾留時に

副生するから安価に入手できる。しかし、炭素数5以上のアルキル基を置換体に有するレゾルシノールでも、本発明の目的は容易に達成することが出来るから、アルキル基の炭素数は本発明の限定にはならない。上記アルキルレゾルシノールは、2種以上相互に混合されたものであってもよい。特にオイルシェールの乾留時に副生するアルキルレゾルシノール(シェールオイルレゾルシノール)は5-メチルレゾルシノール、5-エチルレゾルシノール、4,5-ジメチルレゾルシノール、2,5-ジメチルレゾルシノール、2,4,5-トリメチルレゾルシノール等の混合物である。

上記アルキルレゾルシノールまたはこれら相互の混合物は常法によりフェルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、アクロレイン、フラン等のアルデヒド化合物またはパラホルムアルデヒド、 α -ポリオキシメチレン、ヘキサメチレンテトラミン等のアルデヒド供与物質により共縮合せられる。

上記アルキルレゾルシノールと上記アルデヒドとの比率は前者1モルに対して後者0.2～0.7モル程度にすることが望ましく、更に望ましくは0.3～0.5モル程度である。何となればアルデヒドの添加量が0.2モル以下になると焼成(加熱)による炭化率が急激に低下するし、一方0.7モル以上では生成される樹脂がゲル化し易くなるからである。反応時のpHは任意であるが2～11の範囲が望ましく、pHが極端に酸性またはアルカリ性である^とゲル生成率が急速に増大する。必要ならば縮合調節剤としてアセトン、 ϵ -カプロラクタム、カルバミドを添加する。これら化合物はアルキルレゾルシノールおよびレゾルシノールと錯体を生成して共縮合反応を調節する。アルキルレゾルシノールはアルキル基の電子吸引力により、特にこれら化合物と錯体を生成し易い。所望なれば、上記アルキルレゾルシノールの単独単量体もしくは混合単量体にフェノール、アルキルフェノール、レゾルシノール、尿素、メラミン、カシューオイ

ル、タンニン類等の共単量体を共縮合させてもよいし、クマロン、セラック、ダンマー、ロジンまたはロジン誘導体、メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、フルフリルアルコール、クレオソート、リグニン等のアルコール等の変性剤を添加してもよい。

上記アルキルレゾルシノール系樹脂において、アルキルレゾルシノールはフェノールよりも水酸基を一個、および置換アルキル基を余分に有しており、ホルマリンとの反応に対する官能性がそれだけ低く、したがってフェノール樹脂に比較して架橋密度^が低く、炭素化の過程において選択的配向をする自由度の高い^(炭素の網状)平面構造を形成^{しやすい}。このようなアルキルレゾルシノール系樹脂の構造上の特徴は焼成(加熱)においてフェノール樹脂よりも大きな炭化率をしめすと共にフェノール樹脂よりもはるかに黒鉛化し易い性質を示す。上記特徴は置換アルキル基を二価以下有するアルキルレゾルシノールからなる樹

脂においては特に顕著、本発明の目的にとっては望ましいものである。

上記アルキルレゾルシノール系合成樹脂は粉状固形物または通常30～80重量%の有機溶剤溶液、もしくは水溶液、もしくは水分散液として提供される。上記有機溶剤溶液に用いられる溶剤とはメタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等の一価もしくは多価アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸アミル等の酢酸エステル類、トリオール、キシロール、エチルベンゾール等の芳香族類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、n-ブチルセロソルブ等のセロソルブ類等一般的な有機溶剤である。

上記耐火性粉末と上記アルキルレゾルシノール系合成樹脂とは通常98:2～70:30重

量比で混合せられる。上記混合物には所望なれば更に焼結剤としてヘキサメタリン酸ソーダ、トリポリリン酸ソーダ、第一リン酸アンモニウム、第一リン酸マグネシウムのようなリン酸塩、硼酸、硼砂のような硼酸塩、あるいは崩壊助剤としてステアリン酸カルシウム、炭素質原料としてコークス粉等が混合されてもよい。また更に若干のフェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチロール、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール等の合成樹脂が添加されてもよい。

かくして耐火性粉末配合物が得られるが、該配合物には更に所望なればフォルムアルデヒド、パラフォルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン等のフォルムアルデヒドおよび(または)フォルムアルデヒド供与体を0.1ないし1.5重量%程度添加して成型型に充填するかあ

あるいは溶鉱炉や取鋼等の壁部や出鉄口に塗布、充填等して、所望なれば乾燥してから焼成する。焼成は200～300℃程度の温度によって5～10分間程度行われるのが通常であるが、溶鉱炉の壁部や出口の閉鎖等に用いられる場合は溶湯と接触することによって焼成せられる。

本発明の耐火性粉末配合物は成形、塗布、充填等された後常温においても速やかに硬化し強度の大なる成形物あるいは塗布層、充填層を形成し、焼成後はアルキルレゾルシノール系合成樹脂は高率で炭素化し、かつ容易に黒鉛化して耐熱性の大なる耐火物を得ることが出来る。特にアルキルレゾルシノール原料としてオイルシェール乾溜時に副生する粗製アルキルレゾルシノールを用いると炭素化率は更に向上しかつ黒鉛化も更に容易であり、しかも安価である。本発明の耐火性粉末組成物は耐火レンガ、耐火モルタル等の製造に用いられ、特に常温硬化可能なマッド材として有用である。

実施例

高アルミナ質原料	20	重量部
炭 火 珪 素	20	"
コ ー ク ス	25	"
耐 火 粘 土	20	"
ろ う 石	15	"

上記の組成を混合して耐火性骨材粉末を調製する。

上記耐火性骨材粉末100重量部に、バインダーとして下記樹脂(固形分70重量%)を夫々20重量部、硬化剤としてヘキサメチレンテトラミン2.5重量部を添加混合した配合物を押出成型した試料の加熱処理後の強度を比較した。

比較例		No.1	No.2	No.3
ノバク型 フェノール樹脂	25-ジメチル レゾルシノール樹脂	高純270-290° のジメチル レゾルシノール樹脂	粗製シェール オイルレゾ ルシノール樹脂	
300℃	60kg/cm ²	65	75	75
1200℃	118	163	140	151
1500℃	102	154	132	143

本発明による試料1、2、3は比較例よりも

高い強度を示し、特に高温加熱時の強度がすぐ
れることがわかる。

特開昭58-213673 (4)

手続補正書 9 28

昭和57年 9 月 28 日

特許庁長官 若 杉 和 夫

1. 事件の表示

昭和57年特許第096395号

2. 発明の名称 耐火性粉末配合物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 愛知県東海市柴田町の割213番地の5

氏 名 (名称) 名古屋油化学工業株式会社
代表取締役 堀 木 清 之 助

4. 代 理 人

住 所 名古屋市瑞穂区弥富町月見ヶ丘32番地

氏 名 102号 住 (052) 831-0901
(7547) 弁理士 宇佐見 忠 男

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 「発明の名称」、明細書「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

1. 発明の名称を「耐火性粉末配合物」に訂正する。

2. 明細書第9頁第5行

「出 口」を「出銑口」に訂正する。

以 上

特許出願人 名古屋油化学工業株式会社

代 理 人 宇 佐 見 忠 男

